

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2004 年 2 月 26 日 (26.02.2004)**PCT**(10) 国際公開番号  
**WO 2004/016690 A1**

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: **C08L 69/00, C08K 5/5399** (SATO, Ichiro) [JP/JP]; 〒554-0022 大阪府 大阪市此花区 春日出中3丁目1-98 住友ダウ株式会社内 Osaka (JP).
- (21) 国際出願番号: **PCT/JP2003/009966**
- (22) 国際出願日: **2003 年 8 月 5 日 (05.08.2003)** (74) 代理人: 下田 昭, 外 (SHIMODA, Akira et al.); 〒160-0021 東京都 新宿区 歌舞伎町2丁目41番12号 岡壁ビル 7 階 Tokyo (JP).
- (25) 国際出願の言語: **日本語**
- (26) 国際公開の言語: **日本語** (81) 指定国 (国内): BR, CN, KR, MX, SG, US.
- (30) 優先権データ:  
特願2002-229268 2002 年 8 月 6 日 (06.08.2002) JP (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (DE, FR, GB, IT, NL).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友ダウ株式会社 (SUMITOMO DOW LIMITED) [JP/JP]; 〒103-0027 東京都 中央区 日本橋2丁目15-3 Tokyo (JP). 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- (72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 佐藤 一郎 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: **FLAME-RETARDANT POLYCARBONATE RESIN COMPOSITION**(54) 発明の名称: **難燃性ポリカーボネート樹脂組成物**

(57) **Abstract:** A flame-retardant polycarbonate resin composition which comprises 100 parts by weight of a polycarbonate resin (A), 0.01 to 3 parts by weight of a silicone compound (B) having a branched main chain and having either an aromatic group or an aromatic group and a hydrocarbon group (excluding aromatic groups), 0.5 to 20 parts by weight of a phosphazene compound (C), 0.01 to 2 parts by weight of an organic metal salt (D), and 0.01 to 2 parts by weight of a fiber-forming fluoropolymer (E). It may optionally contain 5 to 25 parts by weight of titanium oxide (F) and 0.05 to 2 parts by weight of polyorganohydrogensiloxane (G).

(57) 要約:

本発明は、ポリカーボネート樹脂 (A) 100 重量部、主鎖が分岐構造でありかつ芳香族基又は芳香族基と炭化水素基 (芳香族基は除く) を含有するシリコン化合物 (B) 0.01 ~ 3 重量部、ホスファゼン化合物 (C) 0.5 ~ 20 重量部、有機金属塩 (D) 0.01 ~ 2 重量部、及び繊維形成型の含フッ素ポリマー (E) 0.01 ~ 2 重量部、所望に応じて酸化チタン (F) 5 ~ 25 重量部及びポリオルガノ水素シロキサン (G) 0.05 ~ 2 重量部からなる難燃性ポリカーボネート樹脂組成物である。

## 明 細 書

## 難燃性ポリカーボネート樹脂組成物

5 技術分野

本発明は、特定のシリコン化合物、特定のホスファゼン化合物、特定の有機金属塩、滴下防止剤としての繊維形成型の含フッ素ポリマー、さらに所望によっては特定の酸化チタン、更にポリオルガノ水素シロキサンが配合された難燃性ポリカーボネート樹脂組成物に関する。本発明の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物10は難燃性に優れ、さらには、機械的強度、成形性、外観にも優れていることから、特に電気、電子、OA等分野の種々用途に幅広く使用することができる。

従来技術

ポリカーボネート樹脂は、耐衝撃性、耐熱性などに優れた熱可塑性樹脂であり、電気、電子、OA、機械、自動車などの分野に広く用いられている。一方、ポリカーボネート樹脂が有するこれらの優れた性能に加えて、電気、電子、OA等15分野では安全上の要求を満たすため、高い難燃性を具備した材料が求められている。そこで、ポリカーボネート樹脂の難燃性を向上するために有機臭素化合物やリン系化合物、あるいは金属の酸化物を代表とする各種無機系化合物などの難燃20剤を配合する方法が種々提案され採用されている。

しかしながら、有機臭素化合物などのハロゲン系化合物を配合した場合には、燃焼時に当該ハロゲンを含むガスが発生する懸念もあり、塩素、臭素等を含有しない難燃剤の使用が市場より望まれている。

難燃性ポリカーボネート樹脂としては、非ハロゲン系材料として、リン酸エステルに代表されるリン系難燃剤を添加した樹脂組成物が数多く提案され、特に成形時の金型付着、金型汚染の問題から、例えば、レゾルシンから誘導される縮合型リン酸エステルを使用する例が数多く見られる。25

発明が解決しようとする課題

しかしながら、縮合型リン酸エステルを配合したポリカーボネート樹脂組成物は、耐光性、耐熱性、衝撃強度、流動性のバランス等の面で必ずしも満足できるものではなかった。

5    しかも、縮合型リン酸エステル系難燃剤は本発明のシリコン化合物と併用しても難燃性に相乗効果をもたらさないという問題があった。

さらに金属酸化物等の無機系難燃剤についても縮合型リン酸エステルと同様に前述した各種性能のバランスが悪く、さらには本発明のシリコン化合物と併用しても難燃性に相乗効果をもたらさないという問題があった。

#### 10    課題を解決するための手段

本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意検討を行った結果、ポリカーボネート樹脂に特定のシリコン化合物と特定構造のホスファゼン化合物を配合した組成物が驚くべきことに難燃性について相乗効果を発現することを見出した。

15    また、これに特定の有機金属塩、繊維形成型の含フッ素ポリマーを、さらに所望に応じて特定の酸化チタンやポリオルガノ水素シロキサンを特定量配合することにより、難燃性のみならず機械的強度、成形性、外観等の性能のバランスにも優れることを見出し、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明は、ポリカーボネート樹脂（A）100重量部、主鎖が分岐構造でありかつ有機官能基を含有するシリコン化合物であって、該有機官能基が芳香族基からなるか又は芳香族基と炭化水素基（芳香族基を除く）とから成るシリ  
20    コン化合物（B）0.01～3重量部、ホスファゼン化合物（C）0.5～20重量部、有機金属塩（D）0.01～2重量部、及び繊維形成型の含フッ素ポリマー（E）0.01～2重量部から成る難燃性ポリカーボネート樹脂組成物であり、この組成物に所望に応じて特定の酸化チタン（F）やポリオルガノ水素シ  
25    ロキサン（G）を特定量配合してもよい。このような難燃性ポリカーボネート樹脂組成物は、難燃性、機械的強度、成形性、外観等性能に極めて優れる。

#### 発明の実施の形態

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明に使用されるポリカーボネート樹脂 (A) とは、種々のジヒドロキシジ  
アリール化合物とホスゲンとを反応させるホスゲン法、又はジヒドロキシジアリ  
ール化合物とジフェニルカーボネートなどの炭酸エステルとを反応させるエステ  
ル交換法によって得られる重合体であり、代表的なものとしては、2, 2-ビス  
5 (4-ヒドロキシフェニル) プロパン (ビスフェノールA) から製造されたポリ  
カーボネート樹脂が挙げられる。

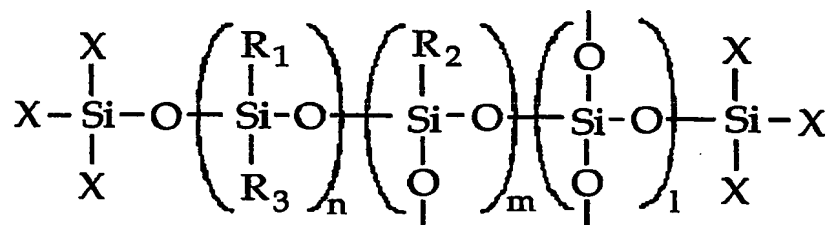
上記ジヒドロキシジアリール化合物としては、ビスフェノールAの他に、ビス  
(4-ヒドロキシフェニル) メタン、1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル)  
エタン、2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) ブタン、2, 2-ビス (4-  
10 ヒドロキシフェニル) オクタン、ビス (4-ヒドロキシフェニル) フェニルメタ  
ン、2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル-3-メチルフェニル) プロパン、  
1, 1-ビス (4-ヒドロキシ-3-第三ブチルフェニル) プロパン、2, 2-  
ビス (4-ヒドロキシ-3-ブromoフェニル) プロパン、2, 2-ビス (4-ヒ  
ドロキシ-3, 5-ジブromoフェニル) プロパン、2, 2-ビス (4-ヒドロキ  
15 シ-3, 5-ジクロロフェニル) プロパンのようなビス (ヒドロキシアリール)  
アルカン類、1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) シクロペンタン、1, 1-  
ビス (4-ヒドロキシフェニル) シクロヘキサンのようなビス (ヒドロキシア  
リール) シクロアルカン類、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4,  
4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルジフェニルエーテルのようなジヒドロ  
20 キシジアリールエーテル類、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィドのよ  
うなジヒドロキシジアリールスルフィド類、4, 4'-ジヒドロキシジフェニル  
スルホキシド、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルジフェニルスルホ  
キシドのようなジヒドロキシジアリールスルホキシド類、4, 4'-ジヒドロキ  
シジフェニルスルホン、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルジフェニ  
25 ルスルホンのようなジヒドロキシジアリールスルホン類等が挙げられる。

これらは、単独又は2種類以上混合して使用されるが、ハロゲンで置換されて  
いない方が燃焼時に懸念される当該ハロゲンを含むガスの排出防止の面から好ま  
しい。これらの他に、ピペラジン、ジピペリジルハイドロキノン、レゾルシン、  
4, 4'-ジヒドロキシジフェニル等を混合して使用してもよい。

さらに、上記のジヒドロキシアリール化合物と以下に示すような3価以上のフェノール化合物を混合使用してもよい。3価以上のフェノールとしてはフロログルシン、4, 6-ジメチル-2, 4, 6-トリ- (4-ヒドロキシフェニル) -ヘプテン、2, 4, 6-ジメチル-2, 4, 6-トリ- (4-ヒドロキシフェニル) -ヘプタン、1, 3, 5-トリ- (4-ヒドロキシフェニル) -ベンゾール、1, 1, 1-トリ- (4-ヒドロキシフェニル) -エタン及び2, 2-ビス-[4, 4- (4, 4'-ジヒドロキシジフェニル) -シクロヘキシル] -プロパンなどが挙げられる。

ポリカーボネート樹脂 (A) の粘度平均分子量は通常10000~100000、好ましくは15000~35000である。かかるポリカーボネート樹脂を製造するに際し、分子量調節剤、触媒等を必要に応じて使用することができる。

本発明にて使用されるシリコン化合物 (B) としては、下記一般式 (化4)



(式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 及び $R_3$ は、主鎖の有機官能基を表す。Xは、末端の官能基を表す。n、m及び1はそれぞれユニットのモル数を表す。) で表されるような、主鎖が分岐構造でありかつ有機官能基を含有するシリコン化合物であって、該有機官能基が芳香族基からなるか又は芳香族基と炭化水素基 (芳香族基を除く) とから成るシリコン化合物である。

すなわち、分岐単位としてT単位 ( $\text{R Si O}_{1.5}$ ) 及び/又はQ単位 ( $\text{Si O}_{2.0}$ ) を持つことを特徴とする。これらは全体のシロキサン単位 ( $\text{R}_{3-0} \text{Si O}_{2-0.5}$ ) (式中、Rは有機官能基を表す。) の20モル%以上含有することが好ましい。

また、シリコン化合物 (B) において、含有される有機官能基のうち芳香族基が20モル%以上であることが好ましい。この含有される芳香族基としては、フェニル、ビフェニル、ナフタレン又はこれらの誘導体が好ましく、フェニル基

がより好ましい。シリコン化合物（B）中の有機官能基は、芳香族基ではない側鎖としては、炭素数4以下の炭化水素基が好ましく、メチル基がより好ましい。さらに、末端基はメチル基、フェニル基及び水酸基から成る群から選択された1種又はそれ以上の混合であることが好ましい。

- 5     シリコン化合物（B）の平均分子量（重量平均）は、好ましくは3000～500000であり、更に好ましくは5000～270000の範囲である。

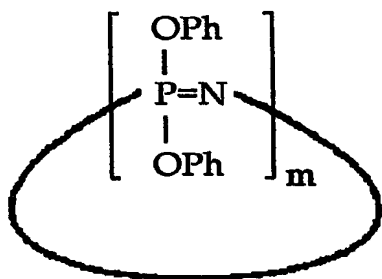
シリコン化合物（B）の配合量は、ポリカーボネート樹脂（A）100重量部あたり0.01～3重量部である。配合量が当該範囲外においてはいずれの場合も難燃効果が不十分であるので好ましくない。更に好ましくは0.5～1.5

- 10   重量部の範囲である。

本発明における（C）成分のホスファゼン化合物としては、分子中にリン及び窒素を含む化合物であり、従来公知のものを広く使用することができる。

ホスファゼン化合物としては、例えば、

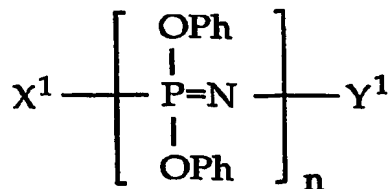
- (1) 一般式（化1）



15

（式中、mは3～25の整数を表し、Phはフェニル基を表す。）で表される環状フェノキシホスファゼン、

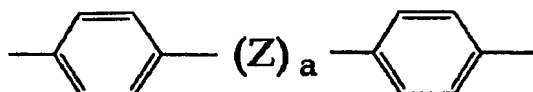
- (2) 一般式（化2）



- 20   （式中、X<sup>1</sup>は基-N=P(OPh)<sub>3</sub>又は基-N=P(O)OPhを表し、Y<sup>1</sup>は基-P(OPh)<sub>4</sub>又は基-P(O)(OPh)<sub>2</sub>を表し、nは3～10000

の整数を表し、Phはフェニル基を表す。)で表される鎖状フェノキシホスファゼン、並びに

- (3) 前記環状フェノキシホスファゼン及び前記鎖状フェノキシホスファゼンから成る群から選択される少なくとも1種のホスファゼン化合物が、  
 5    o-フェニレン基、m-フェニレン基、p-フェニレン基及び一般式(化3)



- (式中、Zは $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{S}-$ 又は $-\text{O}-$ を表し、aは0又は1を表す。)で表されるビスフェニレン基から成る群から選択される少なくとも1種の架橋基により架橋されてなる化合物であって、  
 10    (a)該架橋基はホスファゼン化合物のフェニル基が脱離した2個の酸素原子間に介在し、(b)フェニル基の含有割合が上記ホスファゼン化合物(化1)及び/又は(化2)中の全フェニル基の総数を基準に50~99.9%であり、かつ(c)分子内にフリーの水酸基を有していない架橋フェノキシホスファゼン化合物、  
 等を挙げることができる。

- 15    上記一般式(化1)で表される環状フェノキシホスファゼン化合物及び一般式(化2)で表される鎖状フェノキシホスファゼン化合物は、例えば、H.R.Allcock 著、“Phosphorus-Nitrogen Compounds”, Academic Press, (1972)、J.E.Mark、H.R.Allcock、R.West著、“Inorganic Polymers”, Prentice-Hall International, Inc. (1992)等に記載されている方法で  
 20    合成することができる。

- その合成例として、例えばクロルベンゼン又はテトラクロルエタン等を溶媒とし、塩化アンモニウムと五塩化リン、又は塩化アンモニウムと三塩化リンと塩素とを、120~130℃程度で反応して得た一般式(化1)及び(化2)のOPhが塩素原子(C1)で表され、かつ、m及びnが3~25の整数で表される環  
 25    状及び鎖状のジクロルホスファゼンオリゴマー混合物にフェノールを置換し、製造することができる。

また、上記で得られた環状及び鎖状のジクロルホスファゼンオリゴマー混合物

から、蒸留又は再結晶により、ヘキサクロシクロトリホスファゼン、オクタクロシクロテトラホスファゼン及びデカクロシクロペンタホスファゼン等の環状のジクロルホスファゼンの単一物を取り出し、これにフェノールを置換したヘキサフェノキシシクロトリホスファゼン、オクタフェノキシシクロテトラホスファゼン、又はデカフェノキシシクロペンタホスファゼン等の環状フェノキシホスファゼン化合物が挙げられる。

また、ヘキサクロシクロトリホスファゼンを220～250℃に加熱し、開環重合して得られる一般式(化2)のnが3～10,000の整数で表される鎖状のジクロルホスファゼンにフェノールを置換した鎖状フェノキシホスファゼン化合物を挙げることができる。

ジクロルホスファゼンは、環状のジクロルホスファゼンと鎖状のジクロルホスファゼンとを混合したまま、又は分離して各々単独で用いてもよい。

架橋フェノキシホスファゼン化合物は、前記一般式(化1)及び/又は(化2)で表される環状及び/又は鎖状ホスファゼン化合物中のフェニル基の一部が、分子内に1又は2個以上のベンゼン環を有し、かつ2個のヒドロキシ基を有する芳香族ジヒドロキシ化合物で置き換え、すなわち、*o*-フェニレン基、*m*-フェニレン基、*p*-フェニレン基及び前記一般式(化3)で表される(架橋)基で、架橋することで製造することができる。

具体的には、前記のジクロルホスファゼン化合物に、先ずフェノールのアルカリ金属塩及びジヒドロキシ化合物のアルカリ金属塩の混合物を反応させ、クロルホスファゼン化合物の塩素が一部残存した部分置換体を合成した後、次にフェノールのアルカリ金属塩を反応することにより、ジヒドロキシ化合物の一方の末端ヒドロキシ基が実質的になく、架橋構造によって高分子量化したフェノキシホスファゼン化合物を得ることができる。ジクロルホスファゼン化合物と、フェノール及び/又は芳香族ジヒドロキシ化合物のアルカリ金属塩との反応は、通常、室温～150℃程度の温度で、トルエン等の芳香族炭化水素類、クロルベンゼン等のハロゲン化芳香族炭化水素類等の溶媒中にて行われる。

架橋ホスファゼン化合物の製造法を、さらに詳しく説明すると、第一段目の反応において、ジクロルホスファゼンオリゴマーに対するフェノールのアルカリ金



属塩と芳香族ジヒドロキシ化合物のアルカリ金属塩の使用量を、両アルカリ金属塩の合計量で、通常0.05～0.9当量程度（ジクロルホスファゼンオリゴマーの塩素量を基準として）、好ましくは0.1～0.8当量程度（塩素量を基準として）とすればよい。

- 5 第一段目の反応において、ジクロルホスファゼンオリゴマーに対するフェノールのアルカリ金属塩と芳香族ジヒドロキシ化合物のアルカリ金属塩の使用量が0.05当量より著しく少ないと、使用できる芳香族ジヒドロキシ化合物の量が少なく、架橋化合物の効果が低くなる。一方、使用量が0.9当量より大幅に大きくなると、ジヒドロキシ化合物の片端ヒドロキシ基が実質的にない架橋フェノキシホスファゼン化合物が得られ難くなる。

- 10 両アルカリ金属塩の使用比（芳香族ジヒドロキシ化合物のアルカリ金属塩／フェノールのアルカリ金属塩、モル比）は特に制限はなく広い範囲から適宜選択できるが、通常1/2000～1/4程度とすればよい。この範囲内で、所望の架橋フェノキシホスファゼン化合物を得ることができる。この使用比が1/2000より著しく小さいと、架橋化合物の効果が低くなり、ポリカーボネート樹脂のドリッピングを防止することが困難になる可能性がある。一方、使用比が、1/4より大幅に大きくなると、架橋が進みすぎて、得られる架橋フェノキシホスファゼン化合物が不溶、不融となり、樹脂への分散が低下する虞が生ずる場合がある。

- 20 次の第二段目の反応において、フェノールのアルカリ金属塩の使用量を通常1～1.5当量程度（ジクロルホスファゼンオリゴマーの塩素量を基準として）、好ましくは1～1.2当量程度（塩素量を基準として）とすればよい。

- 25 架橋ホスファゼン化合物の製造に用いられる芳香族ジヒドロキシ化合物としては、例えば、レゾルシノール、ハイドロキノン、カテコール、4,4'-イソプロピリデンジフェノール（ビスフェノール-A、4,4'-スルホニルジフェノール（ビスフェノール-S）、4,4'-チオジフェノール、4,4'-オキシジフェノール、4,4'-ジフェノール類を挙げることができる。また、芳香族ジヒドロキシ化合物及び／又はフェノールのアルカリ金属塩としては、ナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩等が好ましい。芳香族ジヒドロキシ化合物は、一種

を単独で使用、又は2種以上を併用することができる。

架橋フェノキシホスファゼン化合物中のフェニル基の含有量は、上記ホスファゼン化合物（化1）及び／又は（化2）中の全フェニル基の総数を基準に50～99.9%であり、好ましくは70～90%である。

- 5      かくして本発明の（C）成分として使用されるホスファゼン化合物が、すなわち、一般式（化1）で表される環状ホスファゼン化合物、一般式（化2）で表される鎖状ホスファゼン化合物、並びに、前記一般式（化1）及び／又は一般式（化2）で表される環状及び鎖状ホスファゼン化合物中のフェニル基の一部が $o$ -フェニル基、 $m$ -フェニル基、 $p$ -フェニル基及び前記一般式（化3）で表される架橋基で置き換えられた架橋フェノキシホスファゼン化合物が製造される。
- 10

- 本発明の鎖状、環状及び架橋フェノキシホスファゼン化合物はハロゲンを含まないことから、分解又は燃焼する際に、ハロゲン化水素等のガスや煙を発生することがない。また、樹脂成形時に金型の腐食や樹脂の劣化及び着色を起こすことはない。また、上記フェノキシホスファゼン化合物は、樹脂の成形温度を低下させることなく、揮発性が低く、混練時のブロッキングやしみだし（ジューシング）、燃焼時のドリッピング等の問題が生じることはない。
- 15

- また、本発明の架橋フェノキシホスファゼン化合物は、ジヒドロキシ化合物の一方の末端ヒドロキシ基が実質的にない架橋フェノキシホスファゼン化合物であることから、樹脂の分子量を低下させることがなく、耐衝撃性等の機械的特性、耐熱性、成形加工性等の樹脂本来の特性を低下させることがない。
- 20

- ホスファゼン化合物（C）の配合量は、芳香族ポリカーボネート樹脂100重量部に対し、0.5～20重量部である。ホスファゼン化合物の添加量が0.5重量部未満であると難燃性が不十分であり、20重量部を越えると機械的物性が低下を起こしやすい。ホスファゼン化合物の配合量は、芳香族ポリカーボネート樹脂100重量部に対し、好ましくは1～20重量部、さらに好ましくは4～10重量部である。
- 25

本発明にて使用される（D）有機金属塩とは、芳香族スルホン酸の金属塩、パーフルオロアルカンスルホン酸の金属塩があげられ、好適には、4-メチルーN-（4-メチルフェニル）スルフォニルベンゼンスルフォンアミドのカリウム

塩、ジフェニルスルホン-3-スルホン酸カリウム、ジフェニルスルホン-3-3'-ジスルホン酸カリウム、パラトルエンスルホン酸ナトリウム、パーフルオロブタンスルホン酸カリウム塩等が使用できる。

5 有機金属塩 (D) の配合量は、ポリカーボネート樹脂 (A) 100重量部あたり0.01~2重量部である。配合量が0.01重量部未満では、難燃性が低下するので好ましくない。また、2重量部を超えると、機械物性や難燃性が得られなかったり、表面外観が悪化したりするといった問題が発生する。より好適な配合量は、0.2~1重量部の範囲である。

10 本発明にて使用される繊維形成型の含フッ素ポリマー (E) としては、ポリカーボネート樹脂 (A) 中でフィブリル状構造を形成するものがよく、例えばポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン系共重合体 (例えば、テトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン共重合体、等)、米国特許第4379910号に示される様な部分フッ素化ポリマー、フッ素化ジフェノールから製造されるポリカーボネート等が挙げられる。とりわけ、分子量1000000  
15 以上で二次粒子径100 $\mu$ m以上のフィブリル形成能を有するポリテトラフルオロエチレンが好適に使用される。

繊維形成型の含フッ素ポリマー (E) の配合量は、ポリカーボネート樹脂100重量部あたり0.01~2重量部である。配合量が0.01重量部未満では滴下防止性に劣り、また2重量部を超えると表面外観や機械物性 (特に、衝撃強度  
20 ) が悪化するので好ましくない。より好適には0.2~1重量部の範囲である。

本発明で使用される酸化チタン (F) としては、塩素法、硫酸法どちらで製造されたものでもよく、その結晶形態としてはルチル型、アナターゼ型のどちらであつても構わない。また、酸化チタンの粒径としては0.1~0.5 $\mu$ m程度のものが好適である。とりわけ、ポリエンのリン酸化物により表面処理されている  
25 酸化チタンが好適に用いられる。

酸化チタンがリン酸化ポリエンにより処理される度合としては、酸化チタンに対し少なくとも0.04~0.1重量%のリンを含むよう処理された酸化チタンが好ましい。

ポリエンは、その分子構造内に複数の不飽和結合を有する高級脂肪酸であって、その炭素数は最低が10、好適には18程度、最大で28ものが使用される。より具体的なポリエンの例としては、リノレン酸やリノール酸が挙げられる。

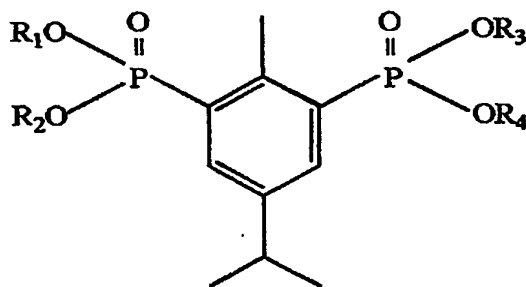
また、分子中に1個の不飽和結合しか有さない脂肪酸、例えばオレイン酸や飽和の脂肪酸、例えばステアリン酸等との混合物の形態であってもよく、さらには、脂肪酸の種々の誘導体のリン酸化物等が含まれていても構わない。これらの誘導体のより具体的な例としては、アルキル脂肪酸エステル類、脂肪酸アミド類等を挙げる事ができる。

ポリエンのリン酸化方法としては種々の方法が挙げられるが、最も一般的な手段としては、フリーデルクラフツ触媒を使用する方法が挙げられ、その詳細手順に関しては下記の公知文献等において開示されている。

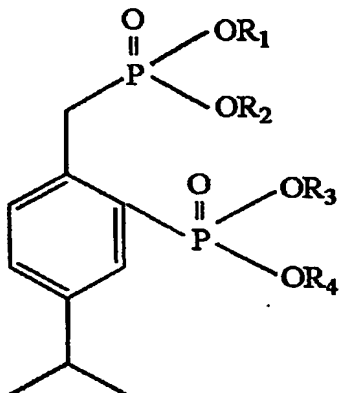
・ E. Jungermann and J.J. McBride, J.Org.Chem.26, 4182 (1961)

・ E. Jungermann and J.J. McBride, R. Clutter and A.Masis, J.Org.Chem.27, 606 (1962) 等

その他の有効なポリエンとしては、パラメンタンのジホスホン酸もしくはジホスホン酸エステル類が挙げられる。その構造としては、一般式(化5)



及び、一般式(化6)

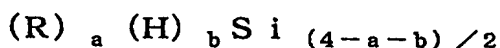


(一般式 (化5) 及び (化6) において、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  及び  $R_4$  はそれぞれ水素原子又は C1～C10 のアルキル基を表す。) が挙げられる。

酸化チタン (F) の配合量は、ポリカーボネート樹脂 (A) 100 重量部あたり 5 ～ 25 重量部である。配合量が 5 重量部未満では遮光性に劣り、また 25 重量部を超えると外観や機械的強度 (特に、衝撃強度) が悪化するので好ましくない。より好適な配合量は 9 ～ 15 重量部の範囲である。

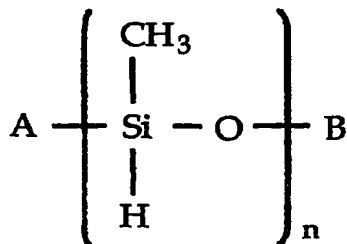
本発明にて使用されるポリオルガノ水素シロキサン (G) としては、メチルハイドロジェンポリシロキサン、メチルハイドロジェンポリシクロシロキサン等が 10 挙げられ、とりわけ下記一般式 (化7) ～ (化9) の構成単位から選択された化合物が好ましい。

一般式 (化7) :

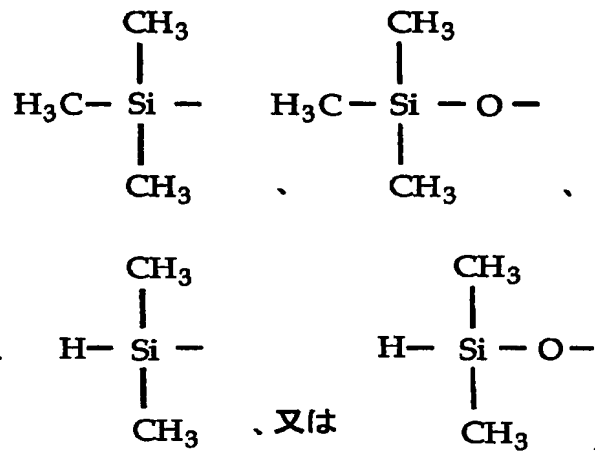


(式中、R は脂肪族不飽和を含まない一価の炭化水素基、 $a$  は 1.00 ～ 2.10、 $b$  は 0.1 ～ 1.0、 $(a+b)$  は 2.00 ～ 2.67 である。) 15

一般式 (化8) :

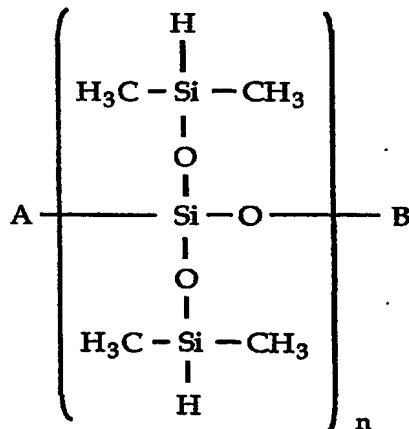


(式中、A 及び B は個々に



から選ばれ、 $n$ は1～500の整数である。)

一般式(化9):



- 5 (式中、A、B及び $n$ は一般式(化8)に表すものと同一である。)

これら以外のポリオルガノ水素シロキサンを使用すると、高温下での熔融混練時にポリカーボネート樹脂の分子量低下や黄色度の上昇がみられたり、成形加工時に多量のガスの発生や成形品へのシルバーストリーク等が発生することがある。

- 10 ポリオルガノ水素シロキサン(G)の配合量は、ポリカーボネート樹脂(A)100重量部あたり0.05～2重量部である。配合量が0.05重量部未満では成形品にシルバーストリークが発生したり難燃性や衝撃強度が低下し、また2重量部を超えると成形品にシルバーストリークが発生したり難燃性が劣るので好

ましくない。

前記酸化チタン (F) とポリオルガノ水素シロキサン (G) は、そのままの状態  
で直接ポリカーボネート樹脂 (A) に配合することも可能である。また、ポリ  
カーボネート樹脂 (A) に配合する前に、酸化チタン (F) を一旦ポリオルガノ  
5 水素シロキサン (G) で表面処理し、これをポリカーボネート樹脂 (A) に配合  
してもよい。

前記の表面処理の方法としては、湿式又は乾式のいずれの方法を用いてもよい。  
湿式法としては、ポリオルガノ水素シロキサン (G) と低沸点溶媒との混合溶  
液に酸化チタン (F) を添加し、これを攪拌後、脱溶媒処理を行う方法等が挙げ  
10 られる。その後、さらに 120～200℃の温度で熱処理してもよい。乾式法と  
しては、ポリオルガノ水素シロキサン (G) と酸化チタン (F) をスーパーミキ  
サー、ヘンシェルミキサー、V型タンブラー等の混合装置により混合攪拌処理す  
る方法等が挙げられる。この際に、120～200℃の温度条件で熱処理しても  
よい。

15 さらに、本発明の効果を損なわない範囲で、本発明の芳香族ポリカーボネート  
樹脂組成物に各種の熱安定剤、酸化防止剤、蛍光増白剤、充填材、離型剤、軟化  
材、帯電防止剤等の添加剤、他のポリマーを配合してもよい。

充填材としては、例えばガラス繊維、ガラスビーズ、ガラスフレーク、炭素繊  
維、タルク粉、クレイ粉、マイカ、硼酸アルミニウムウイスキー、チタン酸カリ  
20 ウムウイスキー、ワラストナイト粉、シリカ粉、アルミナ粉等が挙げられる。

他のポリマーとしては、例えばポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテ  
レフタレート等のポリエステル；ポリスチレン、ハイインパクトポリスチレンロ  
ニトリル・エチレンープロピレンージエン系ゴム (EPDM)・スチレン共重合体  
等のスチレン系ポリマー、ポリプロピレン、さらにポリカーボネートとアロイ化  
25 して通常使用されるポリマーが挙げられる。

### 実施例

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はそれら実施例に制  
限されるものではない。なお、「部」は断りのない限り「重量部」を意味する。

実験に用いた材料はそれぞれ以下のとおりである。

1. ポリカーボネート樹脂（以下、「PC」と略記する。）：

住友ダウ社製・カリバー200-20 分子量：18,600

2. シリコン化合物（以下、「SI」と略記する。）：

- 5      シリコン化合物は、一般的な製造方法に従って製造した。

すなわち、適量のジオルガノジクロロシラン、モノオルガノトリクロロシラン及びテトラクロロシラン、あるいはそれらの部分加水分解縮合物を有機溶剤中に溶解し、水を添加して加水分解して、部分的に縮合したシリコン化合物を形成し、さらにトリオルガノクロロシランを添加して反応させることによって重合を  
10      終了させ、その後、溶媒を蒸留等で分離した。

上記方法で合成したシリコン化合物の構造特性は、以下のとおり：

- ・主鎖構造のD/T/Q単位の比率： 40/60/0（モル比）
- ・全有機官能基中のフェニル基の比率\*： 60モル%
- ・末端基： メチル基のみ
- 15      ・重量平均分子量\*\*： 15,000

\*：フェニル基は、T単位を含むシリコン中ではT単位にまず含まれ、残った場合がD単位に含まれる。D単位にフェニル基が付く場合、1個付くものが優先し、さらにフェニル基が残余する場合に2個付く。末端基を除き、有機官能基は、フェニル基以外は全てメチル基である。

- 20      \*\*：重量平均分子量は、有効数字2桁。

3. ホスファゼン：以下の市販のホスファゼン化合物を用いた。

大塚化学製・ホスファゼンSPE-100（融点：110℃、リン含有量：13%：以下、「PZ」と略記する。）

4. リン酸エステル①：旭電化工業製・アデカスタブFP500（レゾルシノール  
25      ダイキシレニルホスフェート：以下、「P1」と略記する。）

リン酸エステル②：旭電化工業製・アデカスタブFP700（ビスフェノールAダイフェニルホスフェート：以下、「P2」と略記する。）

リン酸エステル③：旭電化工業製・アデカスタブPFR（レゾルシノールダイフェニルホスフェート：以下、「P3」と略記する。）



## 5. 有機金属塩：

パラトルエンスルホン酸ナトリウム（以下、「PTSNa」と略記する。）

## 6. ポリテトラフルオロエチレン：

ダイキン工業社製・ネオフロンFA500（以下、「PTFE」と略記する。）

5 )

## 7. 酸化チタン：

ポリエンリン酸化物（ポリエンにはリノレン酸を用い、これをリン酸化した。）により表面処理された酸化チタン（酸化チタン中のリン濃度は0.06%であった。）。当該酸化チタンの無機表面処理剤にはアルミナを使用した。（以下、「TiO<sub>2</sub>」と略記する。）

10

## 8. ポリオルガノ水素シロキサン：

信越化学工業社製KF99（粘度：20cSt、25℃）（以下、「MHSO」と略記する。）

15

配合方法としては、前述の各種原料を表1～3に示す配合比率にて一括してタンブラーに投入し、10分間乾式混合した後、二軸押出機（神戸製鋼製KTX37）を用いて、熔融温度280℃にて熔融混練し、難燃性ポリカーボネート樹脂組成物のペレットを得た。

20

得られたペレットから、日本製鋼社製・J100E-C5射出成形を用いて熔融温度：300℃の条件下で、ASTM仕様の機械物性評価用試験片とUL94燃焼性評価用の試験片（0.8mm厚み）を作成した。

評価方法はそれぞれ下記のとおりである。

## 1. 衝撃強度：

23℃における1/8インチ厚みのノッチ付アイゾット衝撃強度をASTMD256に準拠して測定した。数値が35Kg・cm/cm以上を合格とした。

## 25 2. 燃焼性：

下記のUL94・V垂直燃焼試験法に準拠して燃焼性を評価した。

試験片を温度23℃湿度50%の恒温室内で48時間放置し、アンダーライタズ・ラボラトリーズが定めているUL94試験（機器の部品用プラスチック材料の燃焼性試験）に準拠した難燃性の評価を行った。UL94Vとは、鉛直に

保持した所定の大きさの試験片にバーナーの炎を10秒間接炎した後の残炎時間やドリップ性から難燃性を評価する方法であり、以下のクラスに分けられる。

	V-0	V-1	V-2
各試料の残炎時間	10秒以下	30秒以下	30秒以下
5試料の全残炎時間	50秒以下	250秒以下	250秒以下
ドリップによる綿の着火	なし	なし	あり

- 上に示す残炎時間とは、着火源を遠ざけた後の試験片が有炎燃焼を続ける時間の長さであり、ドリップによる綿の着火とは、試験片の下端から約300mm下にある標識用の綿が、試験片からの滴下（ドリップ）物によって着火されるかどうかによって決定される。評価の基準は、1.0mm厚さの試験においてV-0を合格とした。

### 3. 荷重たわみ温度：

- 10 東洋精機製のHDT試験機を使用し、試験片厚み：6.4mm、ファイバーストレス：18.6Kg/cm<sup>2</sup>の条件下測定を行った。105℃以上を合格とした。

### 4. 光反射性：

- 15 長さ90mm、幅40mmの3段プレート（厚み3、2、1mm）状試験片を作成し、厚み1mmの部分につき波長400～800nmにおけるY値を分光光度計（村上色彩技術研究所製CMS-35SP）により測定した。次いで、スガ試験機製のサンシャインウェザーメーター（ブラックパネル温度：83℃/雨なし）を用い、該試験片への光照射を250時間行った。そして、未照射の試験片と同様にY値の測定を行った。Y値が94以上を合格とした。

- 20 5. 黄変度（以下、「ΔYI」と略記する。）：

- ASTM D1925に準拠し、分光光度計（村上色彩技術研究所製CMS-35SP）を使用して、サイズ：縦×横×厚み＝60×60×3.2mmの試験片を用い測定を行った。ΔYIは、サンシャインウェザーメーター（スガ試験機製、照射条件はブラックパネル温度83℃/雨なし、250時間）による照射後のYI値からサンシャインウェザーメーターによる照射前のYI値（初期値）を

差し引いた値である。 $\Delta Y I$ が17以下を合格とした。

6. シルバーストリーク：

日本製鋼社製・J100E-C5射出成形を用いて熔融温度：320℃の条件下（サイクルタイム：45秒/1ショット）、長さ90mm、幅40mmの3段プレート（厚み3、2、1mm）状試験片を作成し、その表面に発生したシルバーストリークの状態を目視判定した。

各種成分の配合量と試験結果を表1～表3にまとめて示した。

表1 成分の配合量と試験結果

	実施例		
	1	2	3
PC(部)	100	100	100
SI(部)	1.5	0.7	1.5
PZ(部)	5	5	10
PTNa(部)	0.2	0.2	0.2
PTFE(部)	0.4	0.4	0.4
難燃性UL94	V-0	V-0	V-0
ノッチ付アイゾット 衝撃強度 Kg·cm/cm	70	65	40
荷重たわみ温度 (°C)	117	117	105

表2 成分の配合量と試験結果

	比較例						
	1	2	3	4	5	6	7
PC(部)	100	100	100	100	100	100	100
SI(部)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	0.005	4
PZ(部)	—	—	—	0.3	21	5	5
P1(部)	5	—	—	—	—	—	—
P2(部)	—	5	—	—	—	—	—
P3(部)	—	—	5	—	—	—	—
PTNa(部)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
PTFE(部)	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
難燃性UL94	NR	NR	NR	NR	V-0	NR	NR
ノッチ付アイゾット 衝撃強度 Kg·cm/cm	13	13	13	80	8	15	85
荷重たわみ 温度(°C)	112	111	110	130	75	117	117

注：NRはNo Ratingの略

表 3 成分の配合量と試験結果

	実施例	比較例				
	4	8	9	10	11	12
PC(部)	100	100	100	100	100	100
SI(部)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
PZ1(部)	5	—	5	5	5	5
P1(部)	—	5	—	—	—	—
P2(部)	—	—	—	—	—	—
P3(部)	—	—	—	—	—	—
PTNa(部)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
PTFE(部)	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
TiO <sub>2</sub> (部)	11	11	3	30	11	11
POHS(部)	0.5	0.5	0.5	0.5	3	0.03
難燃性UL94	V-0	NR	V-0	NR	NR	NR
ノッチ付アイゾット衝撃強度Kg・cm/cm	60	10	70	10	65	25
荷重たわみ温度(°C)	117	112	117	117	115	117
シルバーストリーク	○	○	○	○	×	×
黄変度 ΔYI	15	45	17	13	15	15
光反射性	照射前	96	96	87	97	96
	照射後	95	88	85	96	94
					94	91

注：NRはNo Ratingの略

- 5 実施例1～4に示すように、本発明の必須成分及び各配合成分の配合量の規定値範囲を満足するものについては、難燃性、光学特性、ノッチ付アイゾット衝撃強度、荷重たわみ温度、黄変度、光反射性等全ての性能について規格を満たしていた。

- 10 一方、比較例1～12に示すように、本発明の必須成分以外のものを用いたり、必須成分の配合量が規定値範囲を満足しないもの等については、それぞれ欠点を有していた。

・ホスファゼン化合物：

- 15 比較例4のように配合量が規定範囲より少ないと難燃性が得られず、逆に比較例5のように規定範囲を越えた場合には、衝撃強度や荷重たわみ温度等の物性が大きく低下した。

・シリコン化合物：

比較例 6 のように配合量が規定範囲より少ないと難燃性や衝撃強度が得られず、逆に比較例 7 のように規定範囲を越えた場合には難燃性が規格を満足しなかった。

・リン酸エステル：

- 5 比較例 1、2、3 においては、本発明のシリコン化合物とリン酸エステルを併用した系であるが、いずれも化合物同士の相乗効果が全く認められず、逆に種々性能の低下がみられた。

また、比較例 8 においては衝撃強度の大幅な低下がみられるとともに、耐候試験後の黄変度 ( $\Delta Y I$ ) や反射率の低下 ( $\Delta Y$ ) が大きく規格を満足しなかった

10 。

・酸化チタン：

比較例 9 では、酸化チタンの量が規定範囲の下限よりさらに少ないため、光反射性が規格を満足していなかった。また、比較例 10 では、逆に酸化チタンが規定範囲の上限を越える量配合されており、難燃性や衝撃強度が規格を満足しなかつ

15 った。

・オルガノ水素シロキサン：

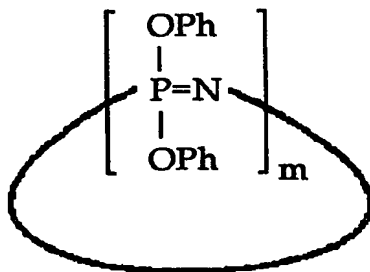
比較例 11 では、オルガノ水素シロキサンが規定範囲の上限を越えて配合されているが、この場合には難燃性が低下し、また水素ガスの発生が極めて多くなることからシルパーストリークの発生が顕著になった。また、比較例 12 ではオル  
20 ガノ水素シロキサンが規定範囲よりも少ない量で配合されているが、この場合には難燃性や耐衝撃性の低下が認められたほか、シルパーストリークが発生した。

### 発明の効果

- 本発明の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物は、塩素、臭素化合物等からなる  
25 ハロゲン系難燃剤を含まないことから、燃焼時にハロゲン系難燃剤に起因するガスの発生がなく、さらに高度な難燃性と光反射性を具備するのみならず優れた耐衝撃性、耐熱性、耐光性等を有しており、電気、電子、OA 等関連における種々内外装用途用の素材として好適に用いることができる。

## 請求の範囲

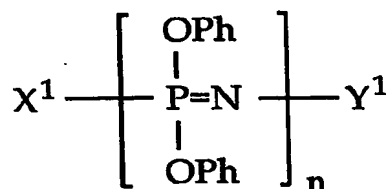
1. ポリカーボネート樹脂 (A) 100重量部、主鎖が分岐構造でありかつ有機官能基を含有するシリコン化合物であって、該有機官能基が芳香族基からなるか又は芳香族基と炭化水素基 (芳香族基を除く) とから成るシリコン化合物 (B) 0.01~3重量部、ホスファゼン化合物 (C) 0.5~20重量部、有機金属塩 (D) 0.01~2重量部、及び繊維形成型の含フッ素ポリマー (E) 0.01~2重量部から成る難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。
2. 前記シリコン化合物 (B) が、式  $\text{R Si O}_{1.5}$  単位 (T単位) 及び/又は式  $\text{Si O}_{2.0}$  単位 (Q単位) を全体のシロキサン単位 ( $\text{R}_{3-0} \text{Si O}_{2-0.5}$ ) (式中、Rは有機官能基を表す。) に対して20モル%以上含有する請求項1に記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。
3. 前記シリコン化合物 (B) において、含有される有機官能基のうち芳香族基が20モル%以上である請求項1又は2に記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。
4. 前記シリコン化合物 (B) において、含有される有機官能基のうち、芳香族基がフェニル基であり、フェニル基ではない側鎖がメチル基であり、末端基がメチル基、フェニル基及び水酸基から成る群から選択された1種又はそれ以上の混合である請求項1~3のいずれか一項に記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。
5. 前記ホスファゼン化合物 (C) が、
- (1) 一般式 (化1)



(式中、mは3~25の整数を表し、Phはフェニル基を表す。) で表される環状

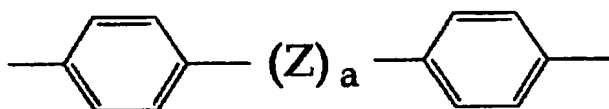
フェノキシホスファゼン、

(2) 一般式 (化2)



- (式中、 $\text{X}^1$ は $-\text{N}=\text{P}(\text{OPh})_3$ 又は $-\text{N}=\text{P}(\text{O})(\text{OPh})$ を表し、 $\text{Y}^1$ は $-\text{P}(\text{OPh})_4$ 又は $-\text{P}(\text{O})(\text{OPh})_2$ を表し、 $n$ は3~10000の整数を表し、Phはフェニル基を表す。)で表される鎖状フェノキシホスファゼン、並びに

- (3) 前記環状フェノキシホスファゼン及び前記鎖状フェノキシホスファゼンから成る群から選択される少なくとも1種のホスファゼン化合物が、*o*-フェニレン基、*m*-フェニレン基、*p*-フェニレン基及び一般式 (化3)



- (式中、Zは $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{S}-$ 又は $-\text{O}-$ を表し、 $a$ は0又は1を表す。)で表されるビスフェニレン基から成る群から選択される少なくとも1種の架橋基により架橋されてなる化合物であって、(a)該架橋基はホスファゼン化合物のフェニル基が脱離した2個の酸素原子間に介在し、(b)フェニル基の含有割合が上記ホスファゼン化合物 (化1) 及び/又は (化2) 中の全フェニル基の総数を基準に50~99.9%であり、かつ(c)分子内にフリーの水酸基を有していない架橋フェノキシホスファゼン化合物から成る群から選択される少なくとも1種である請求項1~4のいずれか一項に記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

6. 前記有機金属塩 (D) が、芳香族スルホン酸の金属塩又はパーフルオロアルカンスルホン酸の金属塩である請求項1~5のいずれか一項に記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

7. 前記繊維形成型の含フッ素ポリマー (E) が、ポリテトラフルオロエチレ

ンである請求項 1 ～ 6 のいずれか一項に記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

8. 更に、ポリカーボネート樹脂 (A) 100 重量部あたり、酸化チタン (F) 5 ～ 25 重量部及びポリオルガノ水素シロキサン (G) 0.05 ～ 2 重量部を

5 配合してなる請求項 1 ～ 7 のいずれか一項に記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

9. 前記酸化チタン (F) が、ポリエンのリン酸化物で表面処理された酸化チタンである請求項 8 記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

10. 前記酸化チタン (F) の表面処理される度合が、酸化チタンに対し少なくとも 0.04 ～ 0.1 重量%のリンを含む請求項 9 に記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/09966

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C08L69/00, C08K5/5399

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C08L69/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-2003	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-226575 A (Otsuka Chemical Co., Ltd.), 21 August, 2001 (21.08.01), Column 1, line 2 to column 2, line 8 (Family: none)	1-10
A	JP 2001-200151 A (Otsuka Chemical Co., Ltd.), 24 July, 2001 (24.07.01), Column 1, line 2 to column 2, line 29 (Family: none)	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
22 August, 2003 (22.08.03)

Date of mailing of the international search report  
09 September, 2003 (09.09.03)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08L 69/00、C08K 5/5399

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08L 69/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-2003年

日本国公開実用新案公報 1971-2003年

日本国登録実用新案公報 1994-2003年

日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2001-226575 A (大塚化学株式会社) 2001. 08. 21、第1欄第2行-第2欄第8行 (ファミリー なし)	1-10
A	JP 2001-200151 A (大塚化学株式会社) 2001. 07. 24、第1欄第2行-第2欄第29行 (ファミリー なし)	1-10

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

22. 08. 03

国際調査報告の発送日

09.09.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

森川 聡



4 J

9268

電話番号 03-3581-1101 内線 3456